

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-001283

(43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int.Cl.

B65D 85/50

A01F 25/00

A01N 43/78

B32B 3/28

B65D 5/62

B65D 81/24

(21)Application number : 09-153470

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 11.06.1997

(72)Inventor : KUMABE MASAHIRO

(54) CORRUGATED CARDBOARD HAVING ANTIBACTERIAL FUNCTION AND KEEPING FRESHNESS OF VEGETABLES AND FRUITS AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a gas-barrier function and cope with both safety and antibacterial and mold-proof properties, by superposing piled paper through an intermediate layer composed of a synthetic resin emulsion and an antibacterial and mold-proof agent made from an organic nitrogen-sulphur substance, in corrugated cardboard in which at least one of liners is made of the piled paper.

SOLUTION: A paint composed of a synthetic resin emulsion and an antibacterial and mold-proof agent made from an organic nitrogen-sulphur substance is applied not less than 10 g/m<sup>2</sup> in the combined quantity, in order that the gas-barrier characteristic of piled paper used for at least one of liners of corrugated cardboard is made to have the most useful characteristic to retain the freshness of vegetables and fruits and have an antibacterial and mold-proof characteristic. And the applied faces is arranged in the inside to stick it and then heated and dried. The antibacterial and mold-proof agent is liquid at 60-100° C and the boiling point is not less than 200° C. The moisture permeability of the piled paper is adjusted to be 5-1,000 g/m<sup>2</sup>/24 hr and the permeability of carbon dioxide and the permeability of oxygen are adjusted to be 1,000-1,000,000 ml/m<sup>2</sup>/24 hr.atm respectively.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1] Antibacterial freshness maintenance corrugated paper for garden stuff characterized by carrying out multistory through the middle class which multistory paper becomes from the anti-fungus and mildewproofing agent of a synthetic-resin emulsion and an organic nitrogen sulfur system in the corrugated paper with which at least one side of a liner consists of multistory paper.

[Claim 2] Corrugated paper according to claim 1 whose anti-fungus and mildewproofing agent is a liquid in 60-100 degrees C and the boiling point of whose is 200 degrees C or more.

[Claim 3] Corrugated paper according to claim 1 or 2 1,000 - 1,000,000 ml/m<sup>2</sup> / 24-hour atm, and whose oxygen transmittance 5 - 1,000 g/m<sup>2</sup> / 24 hours, and carbon-dioxide transmittance are 1,000-1,000,000 ml/m<sup>2</sup>/24 hour atm(s) for the moisture vapor transmission of multistory paper and whose ratios of carbon-dioxide transmittance and oxygen transmittance are 1 / 10 - 1/1.

[Claim 4] Corrugated paper according to claim 1 to 3 whose middle weight of multistory paper is two or more 10 g/m.

[Claim 5] Corrugated paper according to claim 1 to 4 with which a part of the middle class's anti-fungus and mildewproofing agent carries out bleed out to the front face of multistory paper, and an anti-fungus and mildewproofing agent exists in the front face of multistory paper.

[Claim 6] Corrugated paper according to claim 1 to 5 whose nonvolatile matter weight of the anti-fungus and mildewproofing agent in an interlayer is 0.5 - 5%.

[Claim 7] Antibacterial freshness maintenance corrugated paper for garden stuff which faces manufacturing corrugated paper using the multistory paper by which multistory is carried out to at least one side of a liner through the middle class who consists of an anti-fungus and mildewproofing agent of a synthetic-resin emulsion and an organic nitrogen sulfur system, and is characterized by making the front face of multistory paper carry out bleed out of a part of anti-fungus and mildewproofing agent in the middle class, and making the front face of multistory paper into antibacterial fungus resistance with the heat of a colgater.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to antibacterial freshness maintenance corrugated paper recyclable as used paper, and its manufacture approach after use as corrugated paper.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, some which carry out coating of the anti-fungus and mildewproofing agent of an inorganic system were shown in the maximum front face of the liner which touches the corrugated paper which needs antibacterial fungus resistance with the contents of corrugated paper like JP,8-151037,A. However, although the antibacterial fungus resistance of a liner maximum front face of this method was high, since there was almost no antibacterial fungus resistance inside a liner, when the anti-fungus and mildewproofing agent of a liner maximum front face was lost by a certain reason, it had the problem to which the antibacterial fungus resistance of that part is completely lost, and a bacillus and mold breed inside a liner. Furthermore, since the whole quantity of an anti-fungus and mildewproofing agent existed in the maximum front face of the liner which touches contents, this conventional technique had the problem of safeties, such as toxicity by the transition to garden stuff, depending on the class of garden stuff which is contents.

[0003] Moreover, although it was not corrugated paper, there were some which blend an anti-fungus and mildewproofing agent with the sizing agent which is adhesives like the publication number No. 324630 [ eight to ] as a conventional technique of manufacturing a separate seat. Since this technique blended an anti-fungus and mildewproofing agent with the sizing agent between two sheets of papers, the problem that there is no antibacterial fungus resistance inside stencil paper, and the problem to which the antibacterial fungus resistance of that part is lost, and a bacillus and mold breed inside separate paper when the anti-fungus and mildewproofing agent of a stencil paper maximum front face is lost were solvable.

[0004] However, since this technique was a technique manufactured without heating the separate seat which carried out interleaving paper by the sizing agent, it had the problem which takes long-term time amount for a part of anti-fungus and mildewproofing agent to carry out bleed out on the surface of a separate seat, and for a front face to have antibacterial fungus resistance. Furthermore, these conventional techniques were not what has gas barrier nature required for freshness maintenance of garden stuff.

[0005] Moreover, there was a publication number 3-10832 as a conventional technique of having gas barrier nature required for freshness maintenance of garden stuff. However, this technique does not make a liner antibacterial fungus resistance, and since 5% or more of waxes existed in the resin layer which is a gas barrier layer, when gas barrier nature was reproduced on the problem which changes with time, and paper, the problem on which the spot of a wax deposits was shown in the paper front face. [0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in the technical problem of this invention offering the corrugated paper which it can recycle [ corrugated paper ], and has [ corrugated paper ] gas barrier nature required for freshness maintenance of garden stuff, and makes safety and antibacterial fungus resistance coexist by using at least one side of a liner as specific multistory

paper.

[0007]

It is means] in order to solve [technical problem. That is, invention of the 1st of this invention relates to the antibacterial freshness maintenance corrugated paper characterized by carrying out multistory through the middle class which multistory paper becomes from the anti-fungus and mildewproofing agent of a synthetic-resin emulsion and an organic nitrogen sulfur system in the corrugated paper with which at least one side of a liner consists of multistory paper.

Invention of the 2nd of this invention relates to the corrugated paper indicated by the 1st invention whose anti-fungus and mildewproofing agent is a liquid in 60-100 degrees C and, the boiling point of whose is 200 degrees C or more. Invention of the 3rd of this invention relates to the corrugated paper with which atm and oxygen transmittance were indicated [ the moisture vapor transmission of multistory paper ] for carbon-dioxide transmittance by 1,000 - 1,000,000 ml/m<sup>2</sup> / 1st or 2nd invention whose ratios of carbon-dioxide transmittance and oxygen transmittance it is atm for 24 hours, and are 1 / 10 - 1/1 for 1,000 - 1,000,000 ml/m<sup>2</sup> / 24 hours for 5 - 1,000 g/m<sup>2</sup> / 24 hours.

[0008] Invention of the 4th of this invention relates to the corrugated paper indicated by the 1-3rd ones whose weight of the middle class of multistory paper is two or more 10 g/m of invention. A part of the middle class's anti-fungus and mildewproofing agent carries out bleed out of the invention of the 5th of this invention to the front face of multistory paper, and it relates to the corrugated paper indicated by the 1-4th ones to which an anti-fungus and mildewproofing agent exists in the front face of multistory paper of invention. Invention of the 6th of this invention relates to the corrugated paper indicated by the 1-5th ones whose nonvolatile matter weight ratio of the anti-fungus and mildewproofing agent in an interlayer is 0.5 - 5% of invention.

[0009] Furthermore, invention of the 7th of this invention is faced manufacturing corrugated paper using the multistory paper by which multistory is carried out to at least one side of a liner through the middle class who consists of an anti-fungus and mildewproofing agent of a synthetic-resin emulsion and an organic nitrogen sulfur system, and relates to the manufacture approach of the antibacterial freshness maintenance corrugated paper for garden stuff characterized by making the front face of multistory paper carry out bleed out of a part of the middle class's anti-fungus and mildewproofing agent, and making the front face of multistory paper into antibacterial fungus resistance with the heat of a colgater.

[0010]

[The mode of implementation of invention] In order to make gas barrier nature of the multistory paper used for one [ at least ] liner of corrugated paper into the property which is most useful to freshness maintenance of garden stuff in this invention and to make it antibacterial fungus resistance, two or more 10 in all g/m coating of the coating which becomes both both [ one side or ] by which multistory is carried out from the anti-fungus and mildewproofing agent of a synthetic-resin emulsion and an organic nitrogen sulfur system is carried out, and stoving of the coating side is carried out, stuck and carried out inside.

[0011] Thus, if it manufactures, a synthetic-resin emulsion will serve as a synthetic-resin coat which is irregular among two sheets of papers, and the gas barrier nature of multistory paper will serve as atm and oxygen transparency =1,000-1,000,000 ml/m<sup>2</sup>/24 hour atm for carbon-dioxide transmittance =1,000 - 1,000,000 ml/m<sup>2</sup> / 24 hours for moisture-vapor-transmission =5 - 1,000 g/m<sup>2</sup> / 24 hours, and the ratio of carbon-dioxide transmittance and oxygen transmittance will be set to 1 / 10 - 1/1. Especially about the ratio of carbon-dioxide transmittance and oxygen transmittance, since the corrugated paper of this invention is a synthetic-resin coat with the irregularity in which micropore exists [ an interlayer ] partially to common plastic film being three (the newest functional package practical use encyclopedia; FUJI techno system company \*\*) or more, one or less is the ratio.

[0012] And this is utility at freshness maintenance of garden stuff. That is, although it was required for freshness maintenance of garden stuff to maintain the carbon dioxide levels in a container excellently, since the transmittance of a carbon dioxide was 3 or more times of oxygen transmittance when garden stuff is packed with common plastic film, it was difficult to maintain the carbon dioxide levels in a container excellently, and freshness maintenance of the garden

stuff which is contents as a result was inadequate. However, since the ratios of carbon-dioxide transmittance and oxygen transmittance were  $1 / 10 - 1/1$  when garden stuff is packed with the corrugated paper of this invention, it became easy to maintain the carbon dioxide levels in a container excellently, and the freshness maintenance effectiveness of garden stuff improved by leaps and bounds.

[0013] Furthermore, it distributes at the pulper which is a disperser for used paper playback easily [ since this invention is what the middle class becomes from the anti-fungus and mildewproofing agent of a synthetic-resin emulsion and an organic nitrogen sulfur system, the cohesive force is weak as compared with common plastic film and ], and the recycle to paper is attained.

[0014] In this invention, the amount of coating of the coating which serves as an interlayer has two or more desirable 10 g/m. Unless an interlayer's amount of coating fulfills 10g/m<sup>2</sup>, carbon-dioxide transmittance and oxygen transmittance become more than 1,000,000 ml/m<sup>2</sup> / 24-hour atm, and cannot maintain gas barrier nature required for freshness maintenance of garden stuff.

[0015] The anti-fungus and mildewproofing agent of an organic nitrogen sulfur system used for this invention is a liquid in 60-100 degrees C, and the boiling point is a thing 200 degrees C or more. At the temperature of less than 60 degrees C, it may be a liquid or you may be a solid-state. If the anti-fungus and mildewproofing agent of an usable organic nitrogen sulfur system is illustrated by this invention, 2-(thio cyano methylthio) benzothiazole, a tetraethylthiuram disulfide, a 3-iodine-2-propynyl-N-butyl carbamate, 2-methoxycarbonylamino benzimidazole, etc. will be raised. The blending ratio of coal of the anti-fungus and mildewproofing agent of the organic nitrogen sulfur system in a coating is blended 0.5 to 5% to coating solid content by the nonvolatile matter weight ratio.

[0016] Instantiation of the synthetic-resin emulsion used for this invention raises emulsions, such as SBR, an acrylic, and vinyl acetate. These emulsions may be used together with a wax emulsion. However, in this invention, in order to prevent that the gas barrier nature of multistory paper changes with time, the ratio of the wax blended into a synthetic-resin emulsion is made into 0 - 5 % of the weight. In addition, in this invention, the middle class's adhesives need to be synthetic-resin emulsions, for example, neither by PVA nor starch, since it is low as compared with a synthetic-resin emulsion, steam barrier nature can attain the desired end.

[0017] About the flute configuration of the corrugated paper of this invention, A flute, B flute, a double faced corrugated fiberboard, or \*\*\*\*\* is sufficient. In the case of the double wall corrugated fiberboard, the semantics of "the corrugated paper with which at least one side of a liner consists of multistory paper" of this invention should be understood at the semantics of "the corrugated paper with which the liner of at least one sheet consists of multistory paper."

[0018] With two heating, at the time of pasting multistory paper together in this invention, and the time of corrugated paper pasting, the front face of multistory paper is made to carry out bleed out of a part of the middle class's anti-fungus and mildewproofing agent, and the front face of multistory paper is made into antibacterial fungus resistance. By this actuation, there are most interlayers about the amount of an anti-fungus and mildewproofing agent, and a multistory paper front face can be lessened most. As compared with what carries out coating of the anti-fungus and mildewproofing agent, it raises to the liner front face which is the conventional technique about safety when garden stuff, as a result, touches a multistory paper front face sharply, and even if a surface anti-fungus and mildewproofing agent is no longer a certain reason, it prevents that a bacillus and mold breed inside multistory paper. Since the middle class's anti-fungus and mildewproofing agent carries out bleed out to the front face of multistory paper smoothly with the heat of a colgater and it does not disperse in air, the gestalt of an anti-fungus and mildewproofing agent is a liquid at 60-100 degrees C, and 200 degrees C or more of a certain things are required for the boiling point.

[0019]

[Example] An example explains this invention further below at a detail.

[0020] the single-sided front face of example 1 Oji RK160 g/m<sup>2</sup> liner -- SBR emulsion 96% (less than [ % of the weight ] -- the same) Solid content conversion 15 g/m<sup>2</sup> coating of the 2-(thio

cyano methylthio) benzothiazole 4% mixed liquor was carried out, and then the multistory paper of basis-weight 295 g/m<sup>2</sup> was obtained for 3 \*\* S120 g/m<sup>2</sup> green sand core by lamination and heat desiccation. About this multistory paper, recycle nature, barrier nature, and antibacterial fungus resistance were evaluated and measured. A result is shown in Table 1.

[0021] To the single-sided front face of example 2 Oji RK160 g/m<sup>2</sup> liner, it is with vinyl acetate emulsion 96%. You carry out solid content conversion 15 g/m<sup>2</sup> coating of the 2-(thio cyano methylthio) benzothiazole 40% mixed liquor, and next it was made to stick each other's 3 \*\* S120 g/m<sup>2</sup> green sand core, and the multistory paper of basis-weight 295 g/m<sup>2</sup> was obtained by room temperature neglect, without carrying out heat desiccation. about this multistory paper, it is the same as that of an example 1 — it evaluated and measured. A result is shown in Table 1.

[0022] about example of comparison 1 Oji RK280 g/m<sup>2</sup> liner, it is the same as that of an example 1 — it evaluated and measured. A result is shown in Table 1.

[0023] it is the same as that of an example 1 about what carried out solid content conversion 15 g/m<sup>2</sup> coating of the silver system antimicrobial agent to the front face of example of comparison 2 Oji RK280 g/m<sup>2</sup> liner — it evaluated and measured. A result is shown in Table 1.

[0024] To the single-sided front face of example of comparison 3 Oji RK160 g/m<sup>2</sup> liner, solid content conversion 15 g/m<sup>2</sup> coating of the mixed liquor (SBR emulsion 90% and wax emulsion 10%) was carried out, and then the multistory paper of basis-weight 295 g/m<sup>2</sup> was obtained for 3 \*\* S120g[/m ] 2 green sand core by lamination and heat desiccation on it. about this multistory paper, it is the same as that of an example 1 — it evaluated and measured. A result is shown in Table 1.

[0025] It pasted together in the combination which uses the multistory paper of an example 1 for a double-sided liner, and uses Kitabi MM200 for a green sand core with example 3 colgater, and then the carton box with an inside dimension of 400\*350\*200mm was obtained with the box-producing machine. In this carton box, 7kg of broccoli was put in, it was sealed, it was left for three days at 15 degrees C, and viewing observed and estimated the situation of freshness after that. A result is shown in Table 2.

[0026] It pasted together in the combination which uses the multistory paper of an example 2 for a double-sided liner, and uses Kitabi MM200 for a green sand core with example 4 colgater, and then the box with an inside dimension of 400\*350\*200mm was obtained with the box-producing machine. About this box, the same evaluation as an example 3 was carried out. A result is shown in Table 2.

[0027] It pasted together in the combination which uses the multistory paper of the example 1 of a comparison for a double-sided liner, and uses Kitabi MM200 for a green sand core with example of comparison 4 colgater, and then the carton box with an inside dimension of 400\*350\*200mm was obtained with the box-producing machine. About this carton box, the same evaluation as an example 3 was carried out. A result is shown in Table 2.

[0028] It pasted together in the combination which uses the multistory paper of the example 2 of a comparison for a double-sided liner, and uses Kitabi MM200 for a green sand core with example of comparison 5 colgater, and then the carton box with an inside dimension of 400\*350\*200mm was obtained with the box-producing machine. About this carton box, the same evaluation as an example 3 was carried out. A result is shown in Table 2.

[0029] It pasted together in the combination which uses the multistory paper of the example 3 of a comparison for a double-sided liner, and uses Kitabi MM200 for a green sand core with example of comparison 6 colgater, and then the carton box with an inside dimension of 400\*350\*200mm was obtained with the box-producing machine. About this carton box, the same evaluation as an example 3 was carried out. A result is shown in Table 2.

[0030]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
リサイクル性					
離解性 *1	○	○	○	○	○
斑点性 *2	○	○	○	○	×
不透水性 *4					
透湿度 $g/m^2/24$ 時	80	800	1500<	1500<	80
透湿度の経時変化 *3	○	○	○	○	×
透過度比 ( $CO_2/O_2$ )	0.8	0.8	測定不可	測定不可	0.8
抗菌防黴性					
表面の抗菌試験 *5	○	○	×	○	×
内面の抗菌試験 *6	○	○	×	×	×
表面抗菌発現までの期間	短い	長い		短い	—

注：\*1) 離解性=重層紙及びライナを2.2×2.5cmにカットした後、

60gを採取し、水1500mlと共に、ディスインテグレートに入れて、10分間撹拌した。

次に80g/m<sup>2</sup>を目録に手抄きし、未離解分のほとんどないものを○、未離解分の多いものを×とした。

\*2) 斑点性=上記手抄き紙を180℃の鉄板に60秒間接触させて、斑点がほとんど現れないものを○、斑点が現われるものを×とする。

\*3) 透湿度の経時変化=作成直後と40℃に3日間放置後の透湿度を比較して、その差が20%以内のものを○、20%以上のものを×とした。

\*4) 透過度比 ( $CO_2/O_2$ ) =  $CO_2$ 透過度と $O_2$ 透過度の比であり、一般的プラスチックフィルムは3以上であるのに対し、実施例1は0.8である。また測定不可と記しているものは、 $CO_2$ 透過度が100万以上で測定できなかったものである。

\*5) 表面の抗菌試験=試験片の表面に大腸菌(生菌数10,000)を滴下し、35℃で24時間放置後に、滴下場所の生菌数を測定し、生菌数が100以下を○、10,000以上を×とした。

\*6) 内面の抗菌試験=試験片の表面を0.1mm除去した面に大腸菌(生菌数10,000)を滴下し、35℃で24時間放置後に、滴下場所の生菌数を測定し、生菌数が100以下を○、10,000以上を×とした。

[0031]

[Table 2]

	実施例 3	実施例 4	比較例 4	比較例 5	比較例 6
3日後の容器内 $CO_2$ 濃度 %	8.00	8.0	0.1以下	0.1以下	8.0
鮮度状況					
総合鮮度 *1	◎	○	×	×	△
青味度 *2	○	○	×	○	×
萎凋 *3	○	△	×	○	△
黴の発生 *4	○	○	○	×	○

注：\*1) 総合鮮度=3日後の鮮度がきわめて良好なものを◎、3日後の鮮度が良好なものを○、鮮度が低下しているものを△、鮮度が大きく低下しているものを×とする。

\*2) 青味度=3日後の青味度が密封前に近いものを○、黄変したものを×とする。

\*3) 萎凋=外観判定にて萎凋がほとんどないものを○、少しあるものを△、激しいものを×とする。

\*4) 黴の発生=黴の発生がないものを○、ブロッコリー及び容器の接触面に黴が発生したものを×とした。

[Effect of the Invention] According to this invention, the corrugated paper which it can recycle [ corrugated paper ], and has [ corrugated paper ] gas barrier nature required for freshness maintenance of garden stuff, and makes safety and antibacterial fungus resistance coexist can be obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-1283

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B 6 5 D 85/50		B 6 5 D 85/50	C
A 0 1 F 25/00		A 0 1 F 25/00	C
A 0 1 N 43/78	1 0 1	A 0 1 N 43/78	1 0 1
B 3 2 B 3/28		B 3 2 B 3/28	B
B 6 5 D 5/62		B 6 5 D 5/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-153470

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月11日

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 隈部 正博

東京都江戸川区東篠崎2-3-2 王子製  
紙株式会社包装技術研究所内

(54) 【発明の名称】 青果物用抗菌鮮度保持段ボール及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リサイクル可能で、青果物の鮮度保持に必要なガスバリアー性を有し、かつ安全性と抗菌防黴性を並立させる段ボールを得ること。

【解決手段】 ライナの少なくとも一方が重層紙から成る段ボールにおいて、重層紙が合成樹脂エマルジョンと有機窒素硫黄系の抗菌防黴剤よりなる中間層を介して重層されていることを特徴とする青果物用抗菌鮮度保持段ボール。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ライナの少なくとも一方が重層紙から成る段ボールにおいて、重層紙が合成樹脂エマルジョンと有機窒素硫黄系の抗菌防霉剤よりなる中間層を介して重層されていることを特徴とする青果物用抗菌鮮度保持段ボール。

【請求項2】抗菌防霉剤が60～100℃において液体であり、かつその沸点が200℃以上である請求項1に記載の段ボール。

【請求項3】重層紙の透湿度が5～1,000 g/m<sup>2</sup>/24時間、二酸化炭素透過度が1,000～1,000,000 ml/m<sup>2</sup>/24時間atm、酸素透過度が1,000～1,000,000 ml/m<sup>2</sup>/24時間atmであり、かつ二酸化炭素透過度と酸素透過度の比が1/10～1/1である請求項1又は2に記載の段ボール。

【請求項4】重層紙の中間の重量が10 g/m<sup>2</sup>以上である請求項1～3のいずれかに記載の段ボール。

【請求項5】中間層の抗菌防霉剤の一部が重層紙の表面にブリードアウトし、重層紙の表面に抗菌防霉剤が存在する請求項1～4のいずれかに記載の段ボール。

【請求項6】中間層中の抗菌防霉剤の不揮発分重量が0.5～5%である請求項1～5のいずれかに記載の段ボール。

【請求項7】ライナの少なくとも一方に、合成樹脂エマルジョンと有機窒素硫黄系の抗菌防霉剤よりなる中間層を介して重層されている重層紙を用いて段ボールを製造するに際し、コルゲータの熱により、中間層中の抗菌防霉剤の一部を重層紙の表面にブリードアウトさせ、重層紙の表面を抗菌防霉性にする特徴とする青果物用抗菌鮮度保持段ボール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、段ボールとして使用後に、古紙としてリサイクル可能な抗菌鮮度保持段ボール及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、抗菌防霉性を必要とする段ボールには、特開平8-151037号のように、段ボールの内容物と接するライナの最表面に無機系の抗菌防霉剤を塗工するものがあった。しかしながら、この方式は、ライナ最表面の抗菌防霉性は高いが、ライナ内部の抗菌防霉性はほとんどないため、何らかの理由でライナ最表面の抗菌防霉剤がなくなった場合に、その部分の抗菌防霉性が全くなってしまうライナ内部に菌及び霉が繁殖する問題があった。更に、この従来技術は、内容物と接するライナの最表面に抗菌防霉剤の全量が存在するため、内容物である青果物の種類によっては、青果物への転移による毒性等の安全性の問題があった。

【0003】また、段ボールではないがセパレートシートを製造する従来技術として、特開平8-324630

号の様に接着剤である糊剤に抗菌防霉剤を配合するものがあった。この技術は、2枚の紙間の糊剤に抗菌防霉剤を配合するため、原紙内部の抗菌防霉性がないという問題と、原紙最表面の抗菌防霉剤がなくなった場合にその部分の抗菌防霉性がなくなってしまいセパレート紙の内部に菌及び霉が繁殖する問題は解消できていた。

【0004】しかしながら、この技術は、糊剤で合紙したセパレートシートを加熱せずに製造する技術であるために、セパレートシートの表面に抗菌防霉剤の一部がブリードアウトして表面が抗菌防霉性を有するまでに長期の時間を要する問題があった。更に、これらの従来技術は、青果物の鮮度保持に必要なガスバリアー性を有するものではなかった。

【0005】また、青果物の鮮度保持に必要なガスバリアー性を有する従来技術として、特開平3-10832があった。しかしながら、この技術はライナを抗菌防霉性にするものではなく、かつガスバリアー層である樹脂層中にワックスが5%以上存在するためにガスバリアー性が経時的に変化する問題、及び紙に再生した場合に紙表面にワックスの斑点が析出する問題等があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題はライナの少なくとも一方を特定の重層紙とすることにより、リサイクル可能で、青果物の鮮度保持に必要なガスバリアー性を有し、かつ安全性と抗菌防霉性を並立させる段ボールを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するため手段】すなわち本発明の第1の発明は、ライナの少なくとも一方が重層紙から成る段ボールにおいて、重層紙が合成樹脂エマルジョンと有機窒素硫黄系の抗菌防霉剤よりなる中間層を介して重層されていることを特徴とする抗菌鮮度保持段ボールに関するものである。本発明の第2の発明は、抗菌防霉剤が60～100℃において液体であり、かつその沸点が200℃以上である第1の発明に記載された段ボールに関するものである。本発明の第3の発明は、重層紙の透湿度が5～1,000 g/m<sup>2</sup>/24時間、二酸化炭素透過度が1,000～1,000,000 ml/m<sup>2</sup>/24時間atm、酸素透過度が1,000～1,000,000 ml/m<sup>2</sup>/24時間atmであり、かつ二酸化炭素透過度と酸素透過度の比が1/10～1/1である第1又は第2の発明に記載された段ボールに関するものである。

【0008】本発明の第4の発明は、重層紙の中間層の重量が10 g/m<sup>2</sup>以上である第1～3のいずれかの発明に記載された段ボールに関するものである。本発明の第5の発明は、中間層の抗菌防霉剤の一部が重層紙の表面にブリードアウトし、重層紙の表面に抗菌防霉剤が存在する第1～4のいずれかの発明に記載された段ボールに関するものである。本発明の第6の発明は、中間層中の抗菌防霉剤の不揮発分重量比率が0.5～5%である

第1～5のいずれかの発明に記載された段ボールに関するものである。

【0009】さらに本発明の第7の発明は、ライナの少なくとも一方に合成樹脂エマルジョンと有機窒素硫黄系の抗菌防微剤よりなる中間層を介して重層されている重層紙を用いて段ボールを製造するに際し、コルゲータの熱により、中間層の抗菌防微剤の一部を重層紙の表面にブリードアウトさせ、重層紙の表面を抗菌防微性にすることを特徴とする青果物用抗菌鮮度保持段ボールの製造方法に関するものである。

【0010】

【発明の実施の態様】本発明においては、段ボールの少なくとも一方のライナに使用する重層紙のガスバリア性を青果物の鮮度保持に最も役立つ特性にし、かつ抗菌防微性にするために、重層される紙の一方又は両方に合成樹脂エマルジョンと有機窒素硫黄系の抗菌防微剤からなる塗料を合わせて $10\text{ g/m}^2$ 以上塗工し、塗工面を内側にして貼着し、加熱乾燥する。

【0011】この様にして製造すると、合成樹脂エマルジョンは2枚の紙間に凹凸のある合成樹脂被膜となり、重層紙のガスバリア性は、透湿度 $=5\sim1,000\text{ g/m}^2/24\text{ 時間}$ 、二酸化炭素透過度 $=1,000\sim1,000,000\text{ ml/m}^2/24\text{ 時間 atm}$ 、酸素透過度 $=1,000\sim1,000,000\text{ ml/m}^2/24\text{ 時間 atm}$ となり、かつ二酸化炭素透過度と酸素透過度の比が $1/10\sim1/1$ になる。特に、二酸化炭素透過度と酸素透過度の比については、一般のプラスチックフィルムは3以上（最新機能包装実用事典；フジ・テクノシステム社刊）であるのに対し、本発明の段ボールは中間層が部分的に微細孔の存在する凹凸のある合成樹脂被膜であるため、その比は1以下になる。

【0012】そしてこのことが青果物の鮮度保持に役立つものである。すなわち、青果物の鮮度保持には容器内の二酸化炭素濃度を高水準に維持することが必要であるが、一般のプラスチックフィルムで青果物を包装した場合には、二酸化炭素の透過度が酸素透過度の3倍以上であるため、包装容器内の二酸化炭素濃度を高水準に維持することが困難であり、結果として内容物である青果物の鮮度保持が不十分であった。しかしながら、本発明の段ボールで青果物を包装すると、二酸化炭素透過度と酸素透過度の比が $1/10\sim1/1$ であるために、包装容器内の二酸化炭素濃度を高水準に維持することが容易になり、青果物の鮮度保持効果が飛躍的に向上した。

【0013】更に本発明は、中間層が合成樹脂エマルジョンと有機窒素硫黄系の抗菌防微剤よりなるものであるため、その凝集力は一般のプラスチックフィルムに比較して弱く、古紙再生用の分散機であるパルパーにて容易に分散し、紙へのリサイクルが可能になる。

【0014】本発明において、中間層となる塗料の塗工量は $10\text{ g/m}^2$ 以上が好ましい。中間層の塗工量が1

$0\text{ g/m}^2$ に満たないと、二酸化炭素透過度及び酸素透過度が $1,000,000\text{ ml/m}^2/24\text{ 時間 atm}$ 以上となり、青果物の鮮度保持に必要なガスバリア性を維持できない。

【0015】本発明に用いる有機窒素硫黄系の抗菌防微剤は、 $60\sim100^\circ\text{C}$ において液体であり、沸点が $200^\circ\text{C}$ 以上のものである。 $60^\circ\text{C}$ 未満の温度では液体であっても固体であっても良い。本発明で使用可能な有機窒素硫黄系の抗菌防微剤を例示すると、2-（チオシアノメチルチオ）ベンゾチアゾール、テトラエチルチウラムジスルフィド、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-メトキシカルボニルアミノベンズイミダゾール等があげられる。塗料中の有機窒素硫黄系の抗菌防微剤の配合割合は、不揮発分重量比で塗料固形分に対し、 $0.5\sim5\%$ 配合される。

【0016】本発明に用いる合成樹脂エマルジョンを例示するとSBR、アクリル、酢ビ等のエマルジョンがあげられる。これらのエマルジョンはワックスエマルジョンと併用してもよい。しかしながら、本発明においては、重層紙のガスバリア性が経時的に変化することを防止するために、合成樹脂エマルジョン中に配合するワックスの比率は $0\sim5\text{ 重量}\%$ とする。なお本発明において、中間層の接着剤は合成樹脂エマルジョンである必要があり、例えばPVAや澱粉では水蒸気バリア性が合成樹脂エマルジョンに比較して低いため、所期の目的を達成することができない。

【0017】本発明の段ボールのフルート構成については、AフルートでもBフルートでも、両面段ボールでも複両面段ボールでも良い。複両面段ボールの場合には、本発明の「ライナの少なくとも一方が重層紙から成る段ボール」の意味は、「少なくとも一枚のライナが重層紙から成る段ボール」の意味に解すべきである。

【0018】本発明においては重層紙を貼合する時と段ボール貼合時の2回の加熱により、中間層の抗菌防微剤の一部を重層紙の表面にブリードアウトさせ、重層紙の表面を抗菌防微性にする。この操作により、抗菌防微剤の量を中間層が最も多く、重層紙表面を最も少なくすることができ、この結果重層紙表面に青果物が接した場合の安全性を従来技術であるライナ表面に抗菌防微剤を塗工するものに比較して大幅に高め、かつ表面の抗菌防微剤が何らかの理由でなくなっても、重層紙内部に菌及び微が繁殖するのを防止するものである。中間層の抗菌防微剤がコルゲータの熱で重層紙の表面にスムーズにブリードアウトし、かつ空気中に飛散しないために、抗菌防微剤の形態は $60\sim100^\circ\text{C}$ で液体であり、沸点は $200^\circ\text{C}$ 以上であることが必要である。

【0019】

【実施例】以下に本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

【0020】実施例1

10

20

30

40

50

5

王子RK160g/m<sup>2</sup>ライナの片側表面に、SBRエマルジョン96%（重量%以下同じ）と2-（チオシアノメチルチオ）ベンゾチアゾール4%の混合液を固形分換算15g/m<sup>2</sup>塗工し、次に三興S120g/m<sup>2</sup>中芯を貼り合わせ、熱乾燥にて坪量295g/m<sup>2</sup>の重層紙を得た。この重層紙について、リサイクル性、バリアー性、抗菌防黴性を評価、測定した。結果を表1に示す。

#### 【0021】実施例2

王子RK160g/m<sup>2</sup>ライナの片側表面に、酢ビエマルジョン96%と2-（チオシアノメチルチオ）ベンゾチアゾール40%の混合液を固形分換算15g/m<sup>2</sup>塗工し、次に三興S120g/m<sup>2</sup>中芯を貼り合わせ、熱乾燥することなく室温放置により坪量295g/m<sup>2</sup>の重層紙を得た。この重層紙について、実施例1と同様の評価、測定した。結果を表1に示す。

#### 【0022】比較例1

王子RK280g/m<sup>2</sup>ライナについて、実施例1と同様の評価、測定した。結果を表1に示す。

#### 【0023】比較例2

王子RK280g/m<sup>2</sup>ライナの表面に、銀系抗菌剤を固形分換算15g/m<sup>2</sup>塗工したものについて、実施例1と同様の評価、測定した。結果を表1に示す。

#### 【0024】比較例3

王子RK160g/m<sup>2</sup>ライナの片側表面に、SBRエマルジョン90%とワックスエマルジョン10%の混合液を固形分換算15g/m<sup>2</sup>塗工し、次に三興S120g/m<sup>2</sup>中芯を貼り合わせ、熱乾燥にて坪量295g/m<sup>2</sup>の重層紙を得た。この重層紙について、実施例1と同様の評価、測定した。結果を表1に示す。

#### 【0025】実施例3

コルゲータにて、実施例1の重層紙を両面のライナに使用し、中芯に北陽MM200を使用する組み合わせで貼

6

合し、次に製函機にて内寸400\*350\*200mmの段ボール箱を得た。この段ボール箱にブロックリーを7kg入れ、密封して15℃で3日間放置し、その後鮮度の状況を目視で観察し、評価した。結果を表2に示す。

#### 【0026】実施例4

コルゲータにて、実施例2の重層紙を両面のライナに使用し、中芯に北陽MM200を使用する組み合わせで貼合し、次に製函機にて内寸400\*350\*200mmの箱を得た。この箱について、実施例3と同様の評価をした。結果を表2に示す。

#### 【0027】比較例4

コルゲータにて、比較例1の重層紙を両面のライナに使用し、中芯に北陽MM200を使用する組み合わせで貼合し、次に製函機にて内寸400\*350\*200mmの段ボール箱を得た。この段ボール箱について、実施例3と同様の評価をした。結果を表2に示す。

#### 【0028】比較例5

コルゲータにて、比較例2の重層紙を両面のライナに使用し、中芯に北陽MM200を使用する組み合わせで貼合し、次に製函機にて内寸400\*350\*200mmの段ボール箱を得た。この段ボール箱について、実施例3と同様の評価をした。結果を表2に示す。

#### 【0029】比較例6

コルゲータにて、比較例3の重層紙を両面のライナに使用し、中芯に北陽MM200を使用する組み合わせで貼合し、次に製函機にて内寸400\*350\*200mmの段ボール箱を得た。この段ボール箱について、実施例3と同様の評価をした。結果を表2に示す。

#### 【0030】

#### 【表1】

30

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
リサイクル性					
難解性 *1	○	○	○	○	○
斑点性 *2	○	○	○	○	×
バリア性 *4					
透過度 $g/m^2/24h$	80	800	1500<	1500<	80
透過度の経時変化 *3	○	○	○	○	×
透過度比 ( $CO_2/O_2$ )	0.8	0.8	測定不可	測定不可	0.8
抗菌防菌性					
表面の抗菌試験 *5	○	○	×	○	×
内面の抗菌試験 *6	○	○	×	×	×
表面抗菌発現までの期間	短い	長い		短い	—

- 注：\*1) 難解性=重層紙及びライナを2.2×2.5cmにカットした後、80gを採取し、水1500mlと共に、ディスインテグレートに入れて、10分間攪拌した。  
次に80g/m<sup>2</sup>を目標に手抄きし、未難解分のほとんどないものを○、未難解分の多いものを×とした。
- \*2) 斑点性=上記手抄き紙を180℃の鉄板に60秒間接触させて、斑点がほとんど現れないものを○、斑点が現れるものを×とする。
- \*3) 透過度の経時変化=作成直後と40℃に3日間放置後の透過度を比較して、その差が20%以内のものを○、20%以上のものを×とした。
- \*4) 透過度比 ( $CO_2/O_2$ ) =  $CO_2$ 透過度と $O_2$ 透過度の比であり、一般的プラスチックフィルムは3以上であるのに対し、実施例1は0.8である。また測定不可と記しているものは、 $CO_2$ 透過度が100万以上で測定できなかったものである。
- \*5) 表面の抗菌試験=試験片の表面に大腸菌(生菌数10,000)を滴下し、35℃で24時間放置後に、滴下場所の生菌数を測定し、生菌数が100以下を○、10,000以上を×とした。
- \*6) 内面の抗菌試験=試験片の表面を0.1mm除去した面に大腸菌(生菌数10,000)を滴下し、35℃で24時間放置後に、滴下場所の生菌数を測定し、生菌数が100以下を○、10,000以上を×とした。

【0031】

\* \* 【表2】

	実施例3	実施例4	比較例4	比較例5	比較例6
3日後の容器内 $CO_2$ 濃度 %	8.00	8.0	0.1以下	0.1以下	8.0
鮮度状況					
総合鮮度 *1	◎	○	×	×	△
青味度 *2	○	○	×	○	×
萎凋 *3	○	△	×	○	△
菌の発生 *4	○	○	○	×	○

- 注：\*1) 総合鮮度=3日後の鮮度がきわめて良好なものを◎、3日後の鮮度が良好なものを○、鮮度が低下しているものを△、鮮度が大きく低下しているものを×とする。
- \*2) 青味度=3日後の青味度が密封前に近いものを○、黄変したものを×とする。
- \*3) 萎凋=外観判定にて萎凋がほとんどないものを○、少しあるものを△、激しいものを×とする。
- \*4) 菌の発生=菌の発生がないものを○、ブロッコリー及び容器の接触面に菌が発生したものを×とした。

【発明の効果】本発明によれば、リサイクル可能で、青果物の鮮度保持に必要なガスバリアー性を有し、かつ安

全性と抗菌防菌性を並立させる段ボールを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.6

B 6 5 D 81/24

識別記号

F I

B 6 5 D 81/24

H